

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2984370号

(45) 発行日 平成11年(1999)11月29日

(24) 登録日 平成11年(1999)9月24日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 29/786  
51/00

H 0 1 L 29/78  
29/28

6 1 8 B

請求項の数13(全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平3-511873

(86) (22) 出願日 平成3年(1991)7月4日

(65) 公表番号 特表平5-508745

(43) 公表日 平成5年(1993)12月2日

(86) 国際出願番号 P C T / F R 9 1 / 0 0 5 4 1

(87) 国際公開番号 W O 9 2 / 0 1 3 1 3

(87) 国際公開日 平成4年(1992)1月23日

審査請求日 平成10年(1998)7月3日

(31) 優先権主張番号 9 0 / 0 8 4 8 8

(32) 優先日 1990年7月4日

(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(73) 特許権者 999999999

セントレ ナショナル デ ラ ルシェ  
ルシェ サイエントフィク  
フランス国, 75700 バリ, ケ アナト  
ールーフランス 15

(72) 発明者 ガルニエ, フランシス

フランス国, 94500 シャンピニイ, ビ  
ラレミー 17

(72) 発明者 ホロビッツ, ジルス

フランス国, 91140 ビルボンヌシルー  
イベッテ, プラス ボルテール 4

(72) 発明者 フィシウ, デニス

フランス国, 75014 バリ, リ デラン  
ブレ 1

(74) 代理人 弁理士 松井 光夫

審査官 河本 充雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄層電界効果トランジスター

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】ソースとドレーンの間に薄い半導体層を有するMIS構造を有し、該薄い半導体層が絶縁性物質から作られた薄層の一表面と接触しており、該絶縁性物質から作られた薄層はその他方の表面において導電性グリッドと接触しており、該薄い半導体層が特定の分子量の多共役有機化合物の少くとも一種から成るところの薄層電界効果トランジスター (TFT) において、上記多共役有機化合物が少くとも8つの共役結合を含むこと、上記多共役有機化合物が約2000以下の分子量を持つこと、及び

【請求項2】上記絶縁性有機ポリマーが少くとも6の比誘電率を持つ請求項1のトランジスター。

2

【請求項3】上記絶縁性有機ポリマーがポリビニルアルコールである請求項1又は2のトランジスター。

【請求項4】上記絶縁性有機ポリマーがシアノエチルブールランである請求項1～3のいずれか一つに記載のトランジスター。

【請求項5】上記多共役有機化合物が少くとも10の共役結合を持つ請求項1～4のいずれか一つに記載のトランジスター。

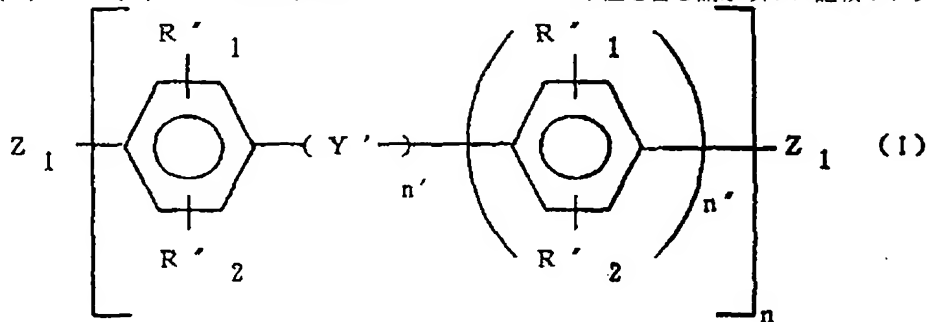
【請求項6】上記多共役有機化合物が、電界効果下におけるその易動性が少くとも $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となるのに十分な数の共役結合を有する請求項1～5のいずれか一つに記載のトランジスター。

【請求項7】上記多共役有機化合物が下記より選択される請求項1～6のいずれか一つに記載のトランジスター。

—その単位が、置換されていない又は置換されているフェニレン基を含む又はこれにより構成される共役オリゴマー—

—4-20の縮合環を有するオルト縮合した又はオルト及びペリ縮合した芳香族多環炭化水素

—式  $H-C(T_1)=C(T_2)_r-H$  のポリエン



(ここで  $R''_1$ 、 $R''_2$  及び  $Z_1$  は互いに独立に H、Cl、F、トリフルオロメチル基又はニトロ基を示し、  
 $Y'$  は  $-C(T_1)=C(T_2)-$   
 $-C\equiv C-$   
 $-N(R')-$   
 $-N=N-$   
 $-C(R')=N-$   
 $-N=C(R')-$  を示し、  
 $T_1$  と  $T_2$  は独立に H 又は低級アルキルを示し、  
 $R'$  は H、アルキル、置換アルキル、アリール又は置換

(ここで  $T_1$  及び  $T_2$  は独立に水素原子又は低級アルキル基を表わし、 $r$  は 8~50 の整数である。)

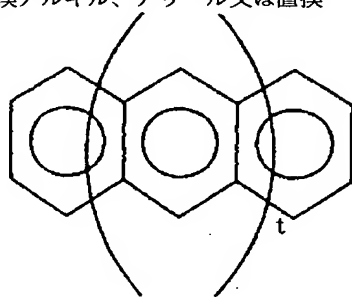
—その繰り返し単位が少なくとも一つの 5 員環ヘテロ環を含む共役オリゴマー。

【請求項 8】上記共役オリゴマーが下記式 (I) のフェニレン単位を含む請求項 7 に記載のトランジスター。

アリール基を示し、  
 $n'$  はゼロ又は 1 の数であり、  
 $n''$  はゼロ又は 1 の数であり、  
 $n$  は 3~12 の整数である)。

【請求項 9】 $Z_1$  が水素原子を示す請求項 8 のトランジスター。

【請求項 10】上記芳香族多環炭化水素が下記式 (II) のオルト縮合した又はオルト及びペリ縮合した多環化合物である

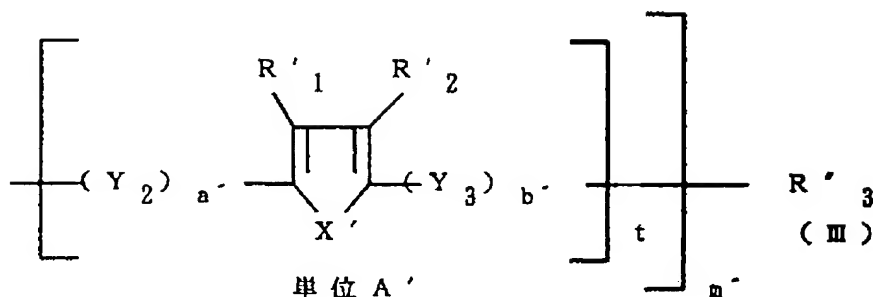
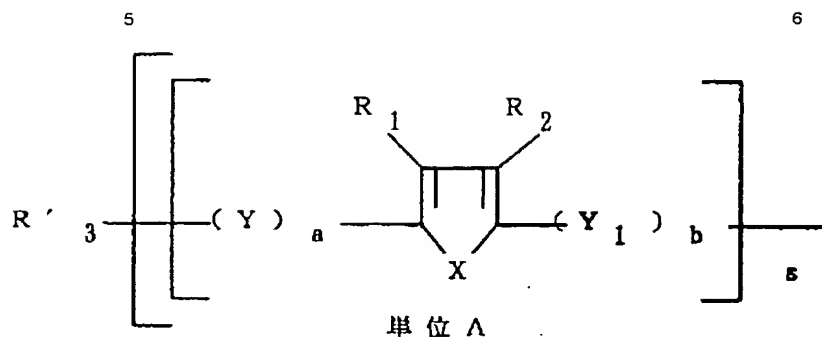


( II )

(すなわち分子式  $C_{4t+10}H_{2t+8}$  に対応し、 $t$  は 2~15 の整数である) 請求項 7 に記載のトランジスター。

【請求項 11】上記五員環ヘテロ環を含む共役オリゴマ

ーが下記式 (III) のオリゴマーである請求項 7 のトランジスター。



(ここでX及びX'は独立にO、S、Se、Teまたは-N(R)-を示し、

RはH、アルキル、置換アルキル、アリールまたは置換アリール基を示し、

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R'<sub>1</sub>、R'<sub>2</sub>、R'<sub>3</sub>及びR''<sub>3</sub>は互に独立にH、Cl、Fまたは-CF<sub>3</sub>、-NO<sub>2</sub>、-CN、-COOR<sub>3</sub>基、-N(R<sub>4</sub>)(R<sub>5</sub>)、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルコキシ又はポリアルコキシ基を示し、

R<sub>3</sub>はアルキルもしくは置換アルキル基又は金属を示し、R<sub>4</sub>はH又はアルキルもしくは置換アルキル基を示し、R<sub>5</sub>はアルキル、アシル又はアリール基を示し、あるいはR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>及び/又はR'<sub>1</sub>とR'<sub>2</sub>の対は一緒になって二価の炭化水素基(これは不飽和でもよく、あるいは少くとも一つのヘテロ原子により中断及び/又は終了されている)を示し、

Y、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>及びY<sub>3</sub>は独立に

-C(R')=C(R'')-

-C≡C-

-N(R')-

-N=N-

-C(R')=N-又は

-N=C(R')-の基を示し、

R'及びR''は独立にH、アルキル、置換アルキル、アリール又は置換アリール基を示し、

a、b、a'及びb'はゼロ又は1の数であり、

あるいはY<sub>1</sub>は環状又はヘテロ環状アリーレン基を表わすことができ、この場合b=1かつa'=0であり、

s及びtはゼロを含む整数であり、このうち少くとも一

方はゼロでなく、

m'は1以上の整数であり、

数s、t及びm'は式m'(s+t)=mを満たし、ここでmは4~24の整数である)。

【請求項12】R'<sub>3</sub>及び/又はR''<sub>3</sub>が水素原子を示す請求項11のトランジスター。

【請求項13】請求項1~12のいずれか一つに記載のトランジスターを、スイッチング又は増幅要素として用いる方法。

#### 【発明の詳細な説明】

本発明の目的は、半導体及び絶縁体が作られている物質が共に有機物質であるところの薄膜電界効果トランジスター(thin layer field-effect transistor)(TF T)に関する。

MIS(金属/絶縁体/半導体:metal/insulator/semiconductor)構造を持つ電界効果トランジスターはグリッドと呼ばれる金属電極を有し、該電極は絶縁性物質の層の一表面に施与され、該絶縁性物質層の他方の表面は電流入力端と出力電極(夫々、ソース及びドレインと呼ばれる)の間に配置された半導体物質の層で被われていることが知られている。グリッドへの電位の付加は電場を作り、電場は絶縁性物質の近傍の半導体中に電荷が現われるようにする。すなわち、ソースとドレインの間に位置される半導体領域において、ブリッジが作られ、これは導電性にされることができ、一般にチャネルと呼ばれる。グリッドがエネルギーを受け、チャネルが導電性になる場合、トランジスターは、エンリッチメント型と呼ばれる。なぜなら、その主電流は、電位がグリッドに付加されたときに増大するからである。他のシステムにお

いては、チャンネルはグリッドに付加される電圧なしで作動し、グリッドへの電位の付加がチャンネル電流をブロックする。従って、これはインボリッシュメント型トランジスターと呼ばれる。

一般にMISFETと呼ばれる古典的なMIS構造の電界効果トランジスターは一般に、シリコン基板（導電性になるよう強くドーピングされている）上に作られる。金属層が、グリッド電圧が付加されうるように、基板の一表面に付着される。絶縁性のシリカ層が、基板の他表面上で成長させられる。このシリカ層に、半導体層、及びソースとドレーンを構成する二つの金属接触が付着される。ソースとドレーンは、絶縁層と接触していてもよく、あるいは半導体層の上に配置されてもよい。

半導体がポリアセチレンのような有機ポリマーの薄層である薄層電界効果トランジスターが作られることが最近提案された。たとえばヨーロッパ特許出願0 298 628号参照。このヨーロッパ特許出願のトランジスターにおいて、絶縁層は古典的な鉱物質絶縁体（シリカ、窒化ケイ素）で作られているが、しかしこの目的のために良い絶縁特性を持つポリマーを用いることも計画されている。しかし、そのような絶縁体の特定の例、あるいは実施態様は記載されていない。

半導体有機ポリマーを所定の分子量のオリゴマーで置き代えると、電荷キャリア（担体）の易動性が改善されることも知られている。すなわち、半導体が、シリカにより構成された絶縁体上に付着された $\alpha$ -セキシチエニルであるところのTFT型薄層トランジスターが最近記載された。そのようなトランジスターは、電界効果のもとで、半導体がポリマー（ポリメチルチオフェン）であるところの対応するデバイスにおいて観察される易動性に比べて明瞭に改良されたキャリア易動性を示した。実際、 $\alpha$ -セキシチエニルの場合、電界効果のもとでのキャリアの易動性は、 $0.84 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に達する。この値は、半導体としてポリ（3-メチルチオフェン）及びポリアセチレンのような有機ポリマーを用いる対応するトランジスターにより得られる値の10~100倍である。たとえば、G.ホロビッツら、Solid State Communications、72巻、No. 4、381~384頁（1989）参照。

特定の分子量（ポリマーとは異なる）を有する多共役有機半導体と適当に選択された絶縁性有機ポリマーとを組合せたTFTトランジスターを用いて電界効果のもとでのキャリアの易動性を改善できることが今見い出された。この方法によって本発明は薄層電界効果トランジスターの特性を改善することを可能にする。また、「完全に有機的な」システムの構造の故に、そのようなトランジスターを任意の形の基板たとえばポリマー物質から作られた可撓性の基板の上に作ることができる。

従って本発明の目的は、ソースとドレーンの間に薄い半導体層を有するMIS構造を有し、該薄い半導体層が絶

縁性物質から作られた薄層の一表面と接触しており、該薄い絶縁層はその他方の表面において導電性グリッドと接触しており、該半導体が特定の分子量の多共役有機化合物の少くとも一種から成るところの薄層電界効果トランジスター（TFT）において、上記多共役有機化合物（一種又は複数種）が少くとも8つの共役結合を含むこと、上記多共役有機化合物（一種又は複数種）が約2000以下の分子量を持つこと、及び上記絶縁性物質の薄層が少くとも5の比誘電率を持つ絶縁性有機ポリマーから成ることを特徴とする薄層電界効果トランジスターである。

下記の実験の項で述べるように、絶縁能力が絶縁性物質の選択の唯一の判断基準ではなく、絶縁体の比誘電率もまた考慮されねばならないことが見い出された。好ましくは少くとも6の比誘電率を持つ絶縁性物質が用いられる。そのような絶縁性物質の選択は、半導体の接合（ジャンクション）層の構造に影響し、これはキャリアの改善された易動性をもたらす。この理由から、本発明は、非ポリマーの有機半導体と十分に高い比誘電率のポリマー絶縁体の組合せに関する見なされるべきである。

ポリビニルアルコール（好ましくは結晶形でデポジットされたもの）が、特に有用な絶縁性ポリマーとして言及される。シアノエチルプルランから成る薄い絶縁層を用いて、特に良い結果が得られる。シアノエチルプルランは、アルカリ性触媒の存在下でプルランとアクリロニトリルを反応させて得られ多糖類誘導体であることが思い出されるであろう。シアノエチルプルランは、種々の有機溶媒への良い溶解性を有し、金属又はガラスのような基板への良い接着特性を有する。その製造法が米国特許第4,322,524号明細書に記載されているシアノエチルプルランは、信越化学株式会社（日本、東京）から市販されている。

特定の化合物の半導体としての使用は、ポリマー（これは事実上種々のサイズの巨大分子の混合物である）の使用に比べて種々の利点（特に再現性）を持つ。そのような特定の化合物は、ポリマーよりも作業が容易である：それらを溶解することは一般により容易であり、それらを気化又は昇華させることも可能である。加えて、高分子量ポリマーの製造は欠陥（デフェクト）を持つ巨大分子をもたらす、欠陥の数は鎖長と共に増加し、特に電荷キャリアの易動性の低下をもたらす。

半導体が電界効果のもとで十分なキャリア易動性を持つために、それが少くとも8つ、好ましくは少くとも10の共役結合（二重結合、及び三重結合も可能）を持つことが適当である。

好ましくは、電界効果のもとでキャリア易動性が少くとも $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、好ましくは少くとも $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ である半導体を選ばれる。

使用できる多共役有機化合物のうち、下記から選択さ

10

20

30

40

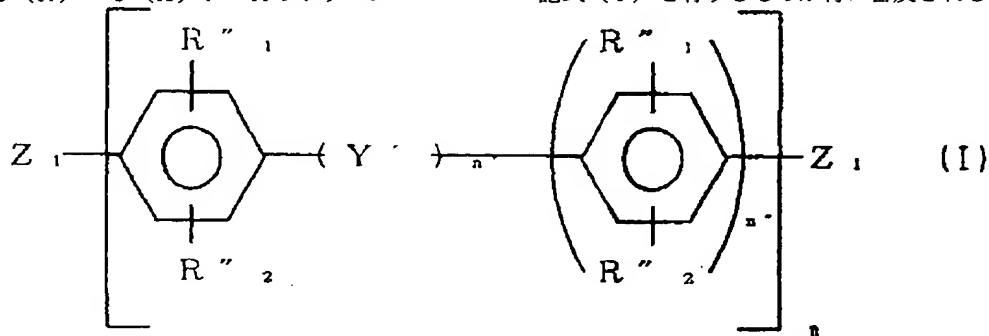
50

れる化合物が特に言及される。

—その単位がフェニレン基（置換されていてもよい）を含む又はこれにより構成される共役オリゴマー

—4-20の縮合環を有するオルト縮合した又はオルト縮合及びペリ縮合した芳香族多環炭化水素

—式  $H-C(T_1)=C(T_2)_r-H$  のポリエン



（ここで、 $R''_1$ 、 $R''_2$  及び  $Z_1$  は互いに独立に H、C、F、トリフルオロメチル基又はニトロ基を示し、

$Y'$  は  $-C(T_1)=C(T_2)-$

$-C\equiv C-$

$-N(R')-$

$-N=N-$

$-C(R')=N-$

$-N=C(R')-$  を示し、

$T_1$  と  $T_2$  は独立に H 又は低級アルキルを示し、

$R'$  は H、アルキル、置換アルキル、アリール又は置換アリール基を示し、

$n'$  はゼロ又は 1 の数であり、

$n''$  はゼロ又は 1 の数であり、

（ここで  $T_1$  及び  $T_2$  は独立に水素原子又は低級アルキル基を表わし、 $r$  は 8~50 の整数である。）

—その繰り返し単位が少なくとも一つの 5 員環ヘテロ環を含む共役オリゴマー。

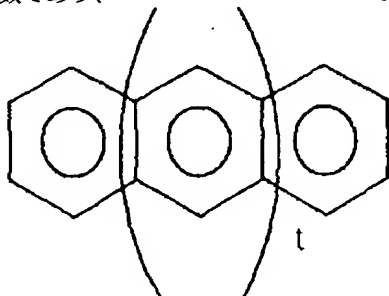
上記のフェニレン基を含む共役オリゴマーのうち、下記式 (I) を有するものが特に言及される

$n$  は 3~12 の整数である）。

式 (I) のオリゴマーのうち、 $Z_1$  が水素原子であるものが特に言及される。 $Z_1$  が水素原子でない場合、それは出発物質において存在するか、オリゴマー化反応の後に公知法で導入されることができる。

フェニレン単位を含むオリゴマーのうち、パラポリフェニルタイプのオリゴマーが特に言及され、これはたとえばコバチック (Kovacic) とコッチ (Koch)、J. Org. Chem. 28 巻、1864~1867 頁 (1963) に記載された方法に従い作ることができる。

縮合芳香族多環炭化水素のうち、式 (II) のオルト縮合した又はオルト及びペリ縮合した多環化合物が特に言及される。

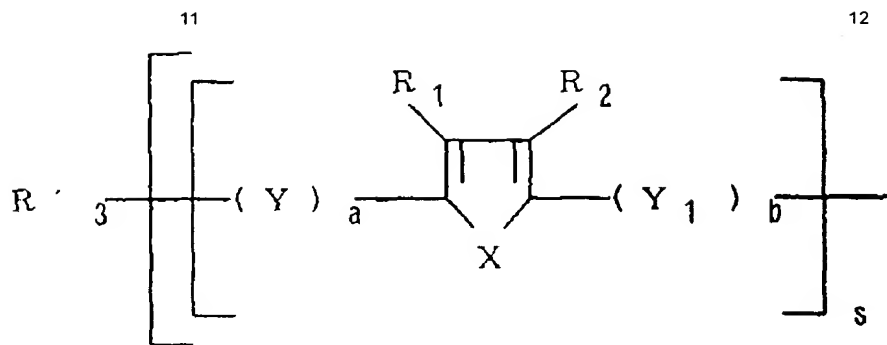


( II )

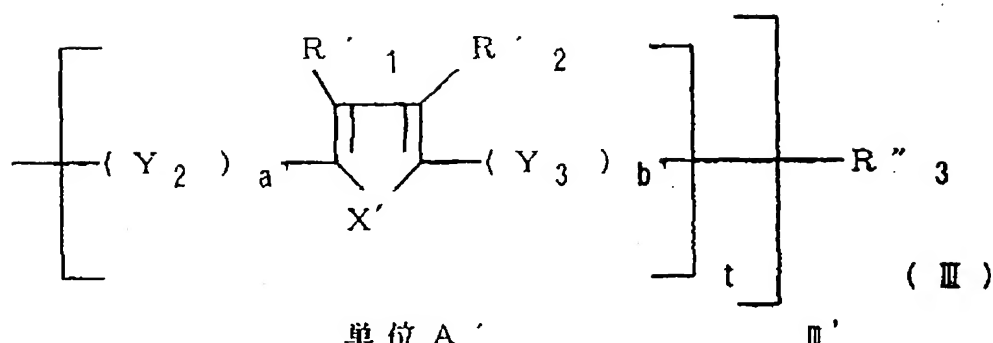
すなわち分子式  $C_{4t+10}H_{2t+8}$  に対応し、 $t$  は 2~15 の整数である。

公知化合物であるこれらのうち、ポリアセンが特に言及される。

五員環ヘテロ環を含む共役オリゴマーから、特定の数の単位を持つポリマーを得ることができる。式 (III) に対応するものが特に言及される。



単位 A



単位 A'

(ここでX及びX'は独立にO、S、Se、Teまたは-N(R)-を示し、

RはH、アルキル、置換アルキル、アリールまたは置換アリール基を示し、

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R'<sub>1</sub>、R'<sub>2</sub>、R'<sub>3</sub>及びR''<sub>3</sub>は互に独立にH、Cl、Fまたは-CF<sub>3</sub>、-NO<sub>2</sub>、-CN、-COOR<sub>3</sub>基、-N(R<sub>4</sub>)(R<sub>5</sub>)、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、アルコキシ又はポリアルコキシ基を示し、

R<sub>3</sub>はアルキルもしくは置換アルキル基又は金属を示し、

R<sub>4</sub>はH又はアルキルもしくは置換アルキル基を示し、

R<sub>5</sub>はアルキル、アシル又はアリール基を示し、あるいはR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>及び/又はR'<sub>1</sub>とR'<sub>2</sub>の対は一緒になって二価の炭化水素基(これは不飽和でもよく、あるいは少なくとも一つのヘテロ原子により中断及び/又は終了されている)を示し、

Y、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>及びY<sub>3</sub>は独立に

-C(R')=C(R'')-

-C≡C-

-N(R')-

-N=N-

-C(R')=N-又は

-N=C(R')-の基を示し、

R'及びR''は独立にH、アルキル、置換アルキル、アリール又は置換アリール基を示し、

a、b、a'及びb'はゼロ又は1の数であり、

あるいはY<sub>1</sub>は環状又はヘテロ環状アリール基を表わすことができ、この場合b=1かつa'=0であり、

s及びtはゼロを含む整数であり、このうち少なくとも一方はゼロでなく、

m'は1以上の整数であり、

数s、t及びm'は式m'(s+t)=mを満たし、ここでmは4~24の整数である)。

式(III)のオリゴマーにおいて、単位AとA'は規則正しく交互することができ、あるいはそうでなくてもよい。加えて、所与の一つのオリゴマーにおいて、単位の置換基及び/又はヘテロ原子は異なっていることができる。

式(III)のヘテロ環オリゴマーは、「低級オリゴマーの酸化的カップリングによる芳香族ヘテロ環のオリゴマーの製造法」という名称で1989年6月8日 セントレナショナル デ ラ ルシェルシェ サイエнтиフィク(C.N.R.S.)により出願されたフランス特許出願第8907610号、又はこれと平行して1990年6月8日出願されたヨーロッパ特許出願第90.401576号に記載された方法に従って、酸化的カップリング反応によって、対応するモノマー又は低級なオリゴマーから作られることができる。

このプロセスは、水非混和性有機溶媒に溶解された出発物質を、重合反応におけるよりも低い酸化電位で酸化的カップリング反応に付して、出発物に比べて少なくとも2倍の数の繰返し単位を有する、対応するオリゴマーを得ることより成る。酸化的カップリング反応は、特に

ルイス酸またはブレンステッド酸の助けにより達成されてもよい。ルイス酸のうち、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{MoCl}_5$ 、 $\text{CuCl}_2$ 及び $\text{RuCl}_3$ が言及されうる。ブレンステッド酸のうち、酸化的鉍酸たとえば $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 及び $\text{HClO}_4$ が言及されうる。酸化的カップリング反応はまた、出発オリゴマー及び電界質を含む有機溶媒中で操作される電気合成電池における陽極酸化により起りうる。たとえば、出発オリゴマーと電解質を含む有機溶媒に浸された不活性電極が、重合まで進むことなくカップリングを行うのに丁度十分な陽極電位に攪拌下に付される。特に、形成された高級なオリゴマーが媒体に不溶性の場合、析出が観察される最低の電位で行う。有機溶媒は、ベンゼン、クロロベンゼン、クロロナフタレン、メチレンクロライド、クロロホルム及びベンズニトリルから選択されることができ

式(III)のオリゴマーのうち、特に言及されるものは、 $\text{R}'_3$ 及び/又は $\text{R}''_3$ が水素原子であるものである。オリゴマー化前の出発モノマー上に水素原子でない $\text{R}'_3$ 及び/又は $\text{R}''_3$ が存在してもよく、あるいはオリゴマー化後に公知法で導入されることができ

出発オリゴマーは、対応するモノマー及び/又は低級オリゴマーから公知法で作られうる。たとえばチオフェン誘導体の場合、下記文献に記載された方法に従って実施できる: J. カガン (J. Kagan) ら、J. Org. Chem., 48, 4317, 1983; J. カガンら、Heterocycles, Vol. 20, No. 10, 1937~1940, 1983; J. カガンら、Tetrahedron Letters, Vol. 24, No. 38, 4043~4046, 1983; J. ナカムラら、Heterocycles, Vol. 26, No. 4, 937 (1987) 及び Vol. 27, No. 7, 1731~1754, 1988; K. タマオら、Tetrahedron, 38 (22), 3347, 1982; S. タサカら、Synth. Met., 16, 17, 1986; T. カウフマン (Kauffmann) ら、Angew. Chem. International Edit., Vol. 10, No. 10, 741 (1971); B. クリッシュ (Krische) ら、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1476 (1987); D. D. カニンガム (Cunningham) ら、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1021 (1987); R. シャバナら、Phosphorus, Sulfur and Silicon, Vol. 48, 239~244 (1990); A. ペルター (Pelter) ら、Tetrahedron Letters, 30, 3461 (1989)。出発モノマー自体は公知であり、あるいは公知法に従って作ることができる。たとえば、下記を参照されたい。ヨーロッパ特許出願240,063及び257,573、米国特許4,731,408、フランス特許出願2,527,844及びM. コバヤシら、J. Chem. Phys., 82, 12, 5717~5723, 1985。

本発明のトランジスターは一般に、公知法を用いて作

られうる。たとえばガラスまたは熱可塑性ポリマー基板でありうる選択された基板上に、グリッドを構成する金属層を、たとえば陰極スパッタリングまたは気化によってデポジットさせる。金属グリッドはまた、高度にドーピングされた半導体又は有機導電体たとえば導電性ポリマーにより構成されてもよい。次に絶縁層が、有機溶媒中の絶縁性ポリマー溶液の形で施与されることができ、その後、溶媒は気化されるか、又は放置して気化される。絶縁層はまた、気化またはスピンコーティングのような公知法によってデポジットされることもできる。次に半導体層が、気化によって、又は有機溶媒中溶液の形でデポジットされ、次に溶媒の気化を行う。半導体をデポジットする前に、絶縁体-半導体界面で半導体分子を配向させるために、機械的処理(たとえばブラシがけ)又は電気的処理(たとえばコロナ放電)による公知法で絶縁体表面を変性することもできる。最後に、ソース及びドレーンを構成する金属電極が、たとえば気化によってデポジットされる。あるいは、ソース及びドレーンを構成する電極は、絶縁層に直接に施与されることができ、その後に半導体層が施与される。トランジスターの幾何的配置は、電界効果トランジスターの用途に合致する任意の配置でありうる。

一般に、絶縁層は、 $0.5\sim 10\mu$ 、好ましくは $1\sim 3\mu$ の厚さを持つ。比較的薄い層(これはブレークダウンの危険を小さくする)を容易に得ることができる点が、ポリマー使用の利点の一つである。

半導体は、たとえば $20\sim 200\text{nm}$ の厚さの層の形でデポジットされる。一般に、半導体は、ドーパントを加えずに中性(非イオン性)の形でデポジットされる。しかし、もし望むなら、通常の方法でドーパントを加えることができる。

本発明のトランジスターは、スイッチング及び増幅などの薄層電界効果トランジスターの総ての用途で用いることができる。この利用は、本発明の一部である。

以下の実施例により本発明を例示するが、これによって限定されない。

#### 実施例1

用いた基板は、 $1\text{cm}\times 2.5\text{cm}$ のガラス板である。スパッタリングによって、金の条片をデポジットして、グリッドを形成する。絶縁性ポリマーは、溶液の形で(ハミルトンシリンジを用いて置かれた $1\text{ml}$ の溶液)デポジットされ、次に溶媒が放置気化される。

用いた溶媒及びポリマー濃度を、下記の表1に示す。

表 1

ポリマー	溶 媒	濃 度 (g/l)
CYEPL	DMF:CH <sub>3</sub> CN 1:1 (容 積)	30~60
PVA	H <sub>2</sub> O	5
PVC	DMF:CHCl <sub>3</sub>	10
PMMA	CHCl <sub>3</sub>	6
PS t	CHCl <sub>3</sub>	6

CYEPL : シアノエチルプルラン

PVA : ポリビニルアルコール (アルドリッチ ケミー)

PVC : ポリビニルクロライド (アルドリッチ ケミー)

PMMA : ポリメチルメタクリレート (アルドリッチ  
ケミー)

PS t : ポリスチレン (アルドリッチ ケミー)

絶縁性レベルの厚さは、グリッド電極と、絶縁性層上に気化によりデポジットされた金属極の間の10kHzにおけるキャパシタンスを測定することにより調べられる。 $\alpha$ -セキシチエニルの層が、 $5 \times 10^{-3}$  Paの圧力で真空気化によってデポジットされる。半導体層の厚さは、 $\alpha$ -セキシチエニルの密度 $1.38\text{g/cm}^3$ の想定で、石英微量天秤で調べられる。薄層トランジスターは、互に $90\mu$ の間隔で隔てられた二つの金属極の気化デポジッションにより完成される。これら二つの電極は、ソースとドレーン

を成す。

総ての電氣的測定は、室温で、電氣的接触のためにタングステン微小ゾンドを用いて行われる。電流-電圧特性は、ヒューレット パッカード 4140B ピコアンメーター/電圧源を用いて得られる。キャパシタンスは、HB 4192A インピーダンス アナライザーで測定される。二つの装置は、HP 310 マイクロコンピューターで制御される。

結果を下記の表2にまとめて示す。



表 2

絶縁体	$\epsilon r$ 、 比誘電率、 10kHzで	電界効果下 での易動性 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	圧力 (いき値) V	キャパシ タンス、 $\text{nF}/\text{cm}^2$
$\text{SiO}_2$	3.9	$2.1 \times 10^{-4}$	-0.0	15
CYEPL	18.5	$3.4 \times 10^{-2}$	-3.4	6
PVA	7.8	$9.3 \times 10^{-4}$	-0.8	10
PVC	4.6	a	a	—
PMMA	3.5	b	b	—
PSI	2.6	b	b	—

a : 電界効果があまりに小さいので測定不能

b : 電界効果なし

増幅特性の例を、添付の図1に示す。そこでは、ソースドレイン電圧 $V_{ds}$ が横軸に示され、種々のソースグリッド電圧 $V_{gs}$ （図の右端に示す）で得られたドレイン電流の強さ（ $I_d$ ）が縦軸に示されている。

研究された種々の溶媒において観察された、電界効果のもとでの易動性の違いが系の電氣的キャパシタンスの違いに帰せられないことが判る。なぜなら、テストされた総てのデバイスが、類似のキャパシタンス（ $10\text{nF}/\text{cm}^2$ のオーダーで）を持つからである。従って、グリッドと半導体の間の薄層の良い絶縁能力が、考慮されるべき唯一の判断基準ではない。そして、絶縁体はまた、十分に高い比誘電率を持つべきであることが見い出された。これら考察は、本発明者を拘束するものではなく、本発明を限定的に解釈するために用いられるべきではないが、

易動性を改善する効果は、極性絶縁体である絶縁性基板上にデポジットされた半導体の改善された構造的組織によると考えられる。なぜなら、絶縁体分子が極性であればあるほど、その比誘電率は大きいことが知られているからである。絶縁体の近傍での半導体構造におけるこの変化が、キャリアー（担体）の易動性の増大を結果する。

#### 実施例2

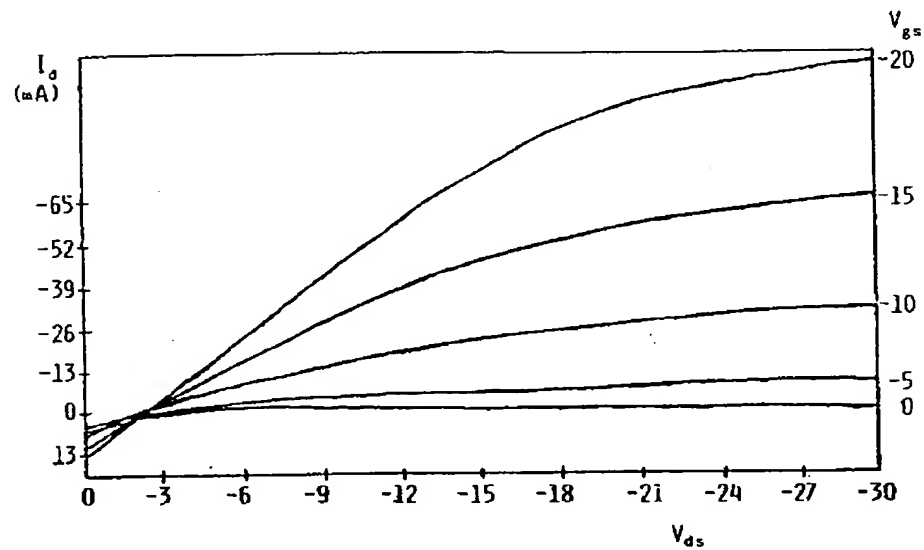
実施例1と同様に行うが、但し、ソックスレー中でジクロロメタンによる継続的抽出により精製された $\alpha$ -セキシチエニルを用いる。下記の表3に示す結果が得られる。

ここでは金電極（ソース及びドレイン）は、 $50\mu$ 隔てられている。

表 3

絶縁体	電界効果下	いき値電圧 V
	での易動性 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	
CYEPL	$4 \times 10^{-1}$	-0.8
PVA	$1 \times 10^{-3}$	-0.8
PVC	$2 \times 10^{-5}$	-1.0

【第1図】



フロントページの続き

(58) 調査した分野(Int.Cl.<sup>6</sup>, DB名)

H01L 29/786

H01L 51/00

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] Have the metal-insulator-semiconductor structure which has a thin semi-conductor layer between the source and a drain, and are in contact with one front face of a thin layer where this thin \*\* half conductor layer was made from the insulating matter. The thin layer made from this insulating matter touches the conductive grid in the front face of the another side. In the thin layer field-effect transistor (TFT) of the multi-conjugation organic compound of the molecular weight of specification [ this thin \*\* half conductor layer ] which consists of a kind at least The above-mentioned multi-conjugation organic compound has [ that the above-mentioned multi-conjugation organic compound includes at least eight conjugated bonds, ] about 2000 or less molecular weight, And the thin layer field-effect transistor characterized by consisting of the insulating organic polymer in which the thin layer made from the above-mentioned insulating matter has the specific inductive capacity of at least 5.

[Claim 2] The transistor of claim 1 in which the above-mentioned insulating organic polymer has the specific inductive capacity of at least 6.

[Claim 3] Claim 1 whose above-mentioned insulating organic polymer is polyvinyl alcohol, or 2 transistors.

[Claim 4] The transistor of any one publication of claim 1-3 whose above-mentioned insulating organic polymer is a cyano ethyl pullulan.

[Claim 5] The transistor of any one publication of claim 1-4 in which the above-mentioned multi-conjugation organic compound has the conjugated bond of at least 10.

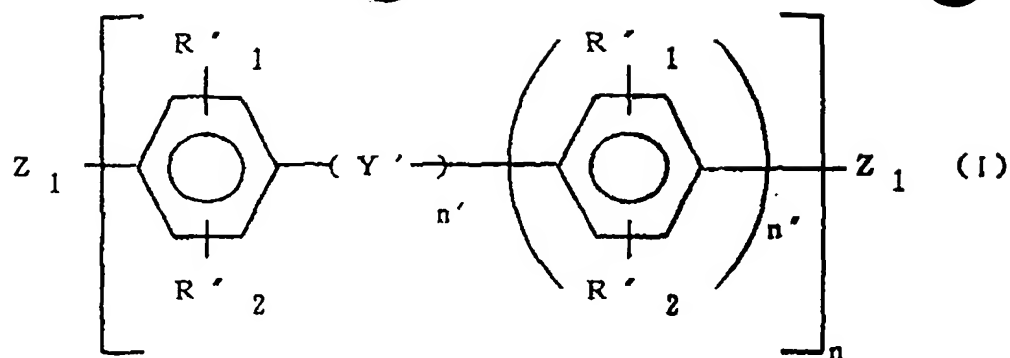
[Claim 6] The transistor of any one publication of claim 1-5 which has a sufficient number to set the mobility [ organic compound / above-mentioned / multi-conjugation ] under the electric field effect to 10-3cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> at least of conjugated bonds.

[Claim 7] The transistor of any one publication of claim 1-6 as which the above-mentioned multi-conjugation organic compound is chosen from the following.

- Aromatic series polycyclic hydrocarbon-type which has the condensed ring of the conjugation oligomer -4-20 constituted by this or the unit contains the phenylene group permuted or it does not permute and which carried out alt.condensation or carried out alt.\*\*\*\* peri condensation Polyene of H-C(T1)=C(T2) r-H (T1 and T2 express a hydrogen atom or a low-grade alkyl group independently here, and r is the integer of 8-50.)

- Conjugation oligomer in which the repeat unit includes at least one 5 membered-ring heterocycle.

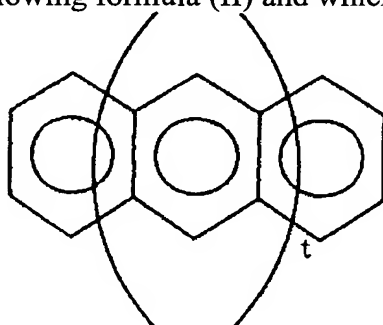
[Claim 8] The transistor according to claim 7 in which the above-mentioned conjugation oligomer includes the phenylene unit of the following type (I).



(2 and Z1 show R" 1 or R" of H, Cl(s), F, trifluoromethyl radicals, or nitro groups mutually-independent here.) Y' is -C(T1)=C(T2). -- It is C\*\*C. -- It is N(R'). -- N=N--C(R')=N--N=C(R')- is shown. T1 and T2 show H or low-grade alkyl independently, R' shows H, alkyl, permutation alkyl, aryl, or a permutation aryl group, n' is zero or the number of 1, n " is zero or the number of 1, and n is the integer of 3-12.

[Claim 9] The transistor of claim 8 Z1 indicates a hydrogen atom to be.

[Claim 10] The above-mentioned aromatic series polycyclic hydrocarbon is the polycyclic compound which is the following formula (II) and which carried out alt.condensation or carried out

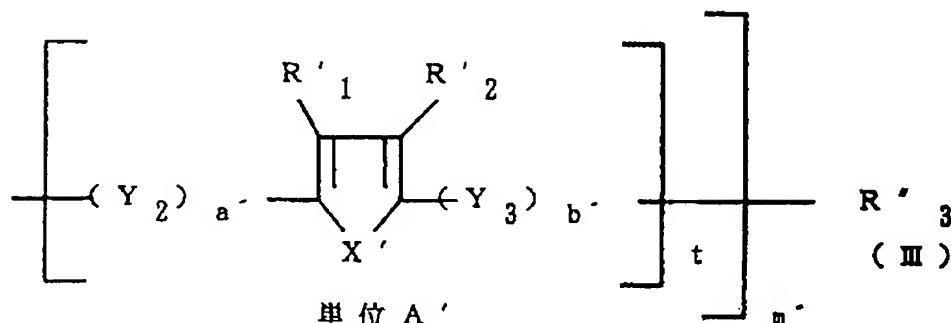
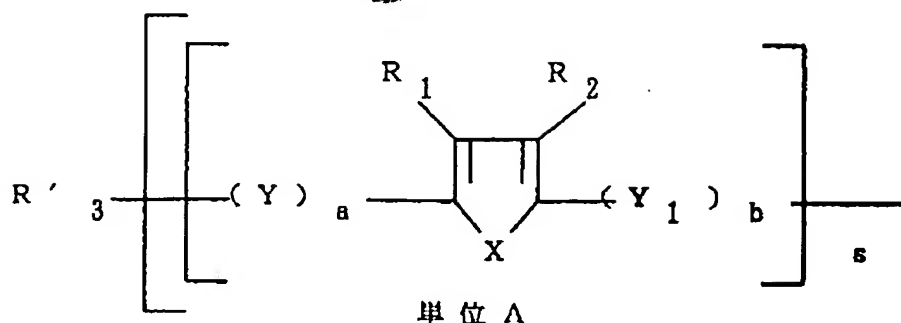


( II )

alt.\*\*\*\* peri condensation.

(That is, it corresponds to molecular formula  $C_{4t+10}H_{2t+8}$ , and t is the integer of 2-15) A transistor according to claim 7.

[Claim 11] The transistor of claim 7 whose conjugation oligomer including the above-mentioned five membered ring heterocycle is the oligomer of the following type (III).



(X and X' shows O, S, Se, Te, or -N(R)- independently here.) R shows H, alkyl, permutation alkyl, aryl, or a permutation aryl group. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R'<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub>, R'<sub>3</sub>, and R''<sub>3</sub> independently of \*\* H, Cl, F or -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -CN, three -COOR(s), -N(R<sub>4</sub>)(R<sub>5</sub>), Alkyl, permutation alkyl, aryl, permutation aryl, and alkoxy \*\* show the Pori alkoxy group. R<sub>3</sub> shows alkyl, a permutation alkyl group, or a metal, and R<sub>4</sub> shows H, alkyl, or a permutation alkyl group. R<sub>5</sub> shows alkyl, acyl, or an aryl group, or the pair of R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, and/or R'<sub>1</sub> and R'<sub>2</sub> becomes together, and it is the hydrocarbon group (partial saturation is sufficient as this) of bivalence. It is shown. or it interrupts and/or ends with at least one hetero atom -- having -- \*\*\*\* -- Y, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, and Y<sub>3</sub> are -C(R')=C(R'') independently. -- It is C\*\*C--N(R'). -- The radical of N=N--C(R')=N- or -N=C(R')- is shown. R' and R'' show H, alkyl, permutation alkyl, aryl, or a permutation aryl group independently. a, b, a', and b' are zero or the number of 1, or Y<sub>1</sub> can express annular or a heterocycle-like arylene radical. In this case, it is b=1 and a'=0, and s and t are the integers containing zero, among these not zero but m' of at least one side is one or more integers, several s, t and m' fill formula m'(second+t)=m, and m is the integer of 4-24 here.

[Claim 12] R'<sub>3</sub> and/or the transistor of claim 11 3 indicates R'' of hydrogen atoms to be.

[Claim 13] The approach using the transistor of any one publication of claim 1-12 as switching or a magnification element.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

The purpose of this invention is related with the thin film field-effect transistor (thin layer field-effect transistor) (TFT) both whose matter with which the semi-conductor and the insulator are made is organic substances.

The field-effect transistor with MIS (insulator [ a metal / / / ] semi-conductor: metal/insulator/semiconductor) structure has the metal electrode called a grid, this electrode is given by one front face of the layer of the insulating matter, and it is known that the front face of another side of this insulating matter layer is covered in the layer of the semi-conducting material arranged between a current input edge and an output electrode (called the source and a drain, respectively). Addition of the potential to a grid makes electric field, and it is made, as for electric field, for a charge to appear in the semi-conductor near the insulating matter. That is, in the semiconductor region located between the source and a drain, a bridge is made, and this can be made into conductivity and, generally is called a channel. A transistor is called an enrichment mold, when a grid receives energy and a channel becomes conductivity. The principal current is because it increases when potential is added to a grid. BUROKU [ a channel operates without the electrical potential difference added to a grid, and / addition of the potential to a grid / channel current ] in other SHISUTERU. Therefore, this is called an impotence BARISSHUMENTO mold transistor. Generally the field-effect transistor of the classic metal-insulator-semiconductor structure generally called MISFET is made on a silicon substrate (strongly doped so that it may become conductivity). One front face of a substrate adheres to a metal layer so that a grid electrical potential difference may be added and it may get. An insulating silica layer is grown up on the other front faces of a substrate. This silica layer adheres to two metallic contact which constitutes a semi-conductor layer, and the source and a drain. The SOL and the drain may touch the insulating layer or may be arranged on a semi-conductor layer.

It was proposed recently that the thin layer field-effect transistor whose semi-conductor is the thin layer of an organic polymer like polyacethylene is made. For example, refer to European Patent application 0 298 No. 628. In the transistor of this European Patent application, although the insulating layer is made with the classic mineral matter insulator (a silica, silicon nitride), using a polymer with an insulating property good for this purpose is also planned. However, the specific example of such an insulator or the embodiment is not indicated.

If a semi-conductor organic polymer is placed and replaced with by the oligomer of predetermined molecular weight, it is also known that the mobility of a charge carrier (support) will be improved. That is, the TFT mold thin layer transistor whose semi-conductor is alpha-SEKISHI thienyl to which it adhered on the insulator constituted by the silica was indicated recently. Such a transistor is the basis of the electric field effect, and showed the carrier mobility clearly improved compared with the mobility observed in the device with which the place whose semi-conductor is a polymer (poly methylthiophene) corresponds. In the case of alpha-SEKISHI thienyl, the mobility of the carrier under the electric field effect actually amounts to  $0.84 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . This value is 10 to 100 times the value acquired with the corresponding transistor which uses Pori (3-methylthiophene) and an organic polymer like polyacethylene as a semi-conductor. For example, G. HOROBIITTSU et al., Solid State Refer to Communications, 72 volumes, and No. 4,381-384 pages (1989).

It was found out now that the mobility of the carrier under the electric field effect is improvable

using the TFT transistor which combined the multi-conjugation organic semiconductor which has specific molecular weight (it differs from a polymer), and the insulating organic polymer chosen suitably. This invention makes it possible to improve the property of a thin layer field-effect transistor by this approach. Moreover, such a transistor can be made on account of the "completely organic" structure of a system on the flexible substrate made from formal substrate, for example, polymer matter, of arbitration.

Therefore, the purpose of this invention has the metal-insulator-semiconductor structure which has a thin semi-conductor layer between the source and a drain. Are in contact with one front face of a thin layer where this thin \*\* half conductor layer was made from the insulating matter. This thin \*\*\*\*\* touches the conductive grid in the front face of the another side, and this semi-conductor sets to the thin layer field-effect transistor (TFT) of the multi-conjugation organic compound of specific molecular weight which consists of a kind at least. The above-mentioned multi-conjugation organic compound (a kind or two or more sorts) includes at least eight conjugated bonds, It is the thin layer field-effect transistor characterized by that the above-mentioned multi-conjugation organic compound (a kind or two or more sorts) has about 2000 or less molecular weight and consisting of the insulating organic polymer in which the thin layer of the above-mentioned insulating matter has the specific inductive capacity of at least 5.

It was found out that not the only decision criterion of selection of insulating capacity of the insulating matter but the specific inductive capacity of an insulator must be taken into consideration so that the term of the following experiment might describe. desirable -- the ratio of at least 6 -- the insulating matter with inductivity is used. Selection of such insulating matter influences the structure of the junction (junction) layer of a semi-conductor, and this brings about the mobility by which the carrier has been improved. It should be considered that this invention relates to the combination of the organic semiconductor of a non-polymer and the polymer insulator of specific inductive capacity high enough from this reason.

Polyvinyl alcohol (that by which the deposit was preferably carried out with crystal form) is especially mentioned as a useful insulating polymer. A good result is especially obtained using the thin insulating layer which consists of a cyano ethyl pullulan. The cyano ethyl pullulan as which, as for the cyano ethyl pullulan, it will be remembered that a pullulan and acrylonitrile are made to react under existence of an alkaline catalyst, and it is obtained, and is a polysaccharide derivative has the good solubility to various organic solvents, and has a good adhesion property to a substrate like a metal or glass. The cyano ethyl pullulan the manufacturing method is indicated to be by the U.S. Pat. No. 4,322,524 specification is marketed from Shin-etsu chemistry incorporated company (Japan, Tokyo).

The use as a semi-conductor of a specific compound has various advantages (especially repeatability) compared with use of a polymer (this is the mixture of the macromolecule of various sizes as a matter of fact). such a specific compound -- : with a easier activity than a polymer -- generally it is more easy to dissolve them and it is possible to also make them evaporate or sublimate. In addition, manufacture of the amount polymer of giant molecules brings about a macromolecule with a defect (defect), and the number of defects increases with chain length, and brings about the mobility fall of especially a charge carrier.

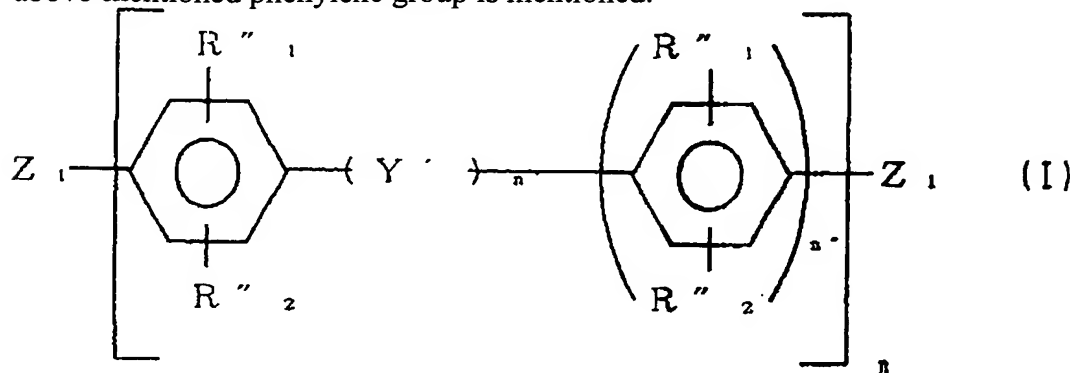
Since a semi-conductor has carrier mobility sufficient under the electric field effect, it is appropriate that it has at least eight conjugated bonds (a double bond and a triple bond are also possible) of a basis 10 few preferably.

Preferably,  $10^{-3}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  and the semi-conductor which is  $10^{-1}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  at least are chosen for carrier mobility at least preferably under the electric field effect.

Especially the compound chosen from the following among the multi-conjugation organic compounds which can be used is mentioned.

- Or it has the condensed ring of the conjugation oligomer -4-20 constituted by this or the unit contains a phenylene group (you may permute) and carried out alt.condensation, they are alt.condensation and the aromatic series polycyclic hydrocarbon-type which carried out peri condensation. Polyene of  $\text{H}-\text{C}(\text{T}1)=\text{C}(\text{T}2)-\text{r}-\text{H}$  (T1 and T2 express a hydrogen atom or a low-grade alkyl group independently here, and r is the integer of 8-50.)
- Conjugation oligomer in which the repeat unit includes at least one 5 membered-ring heterocycle.

Especially the thing that has the following type (I) among the conjugation oligomer containing the above-mentioned phenylene group is mentioned.

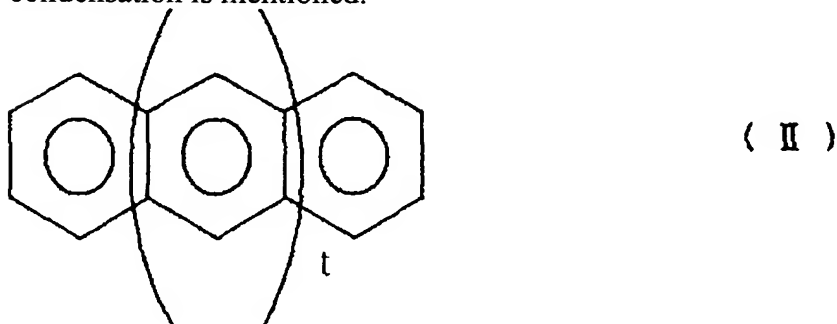


(2 and Z1 show R'' 1 or R'' of H, Cl(s), F, trifluoromethyl radicals, or nitro groups mutually-independent here. -C(T1)=C(T2)- Y' - C\*\*C- - N(R')- - N=N- - C(R')=N- - N=C(R')- is shown. T1 and T2 show H or low-grade alkyl independently. R' shows H, alkyl, permutation alkyl, aryl, or a permutation aryl group. n' is zero or the number of 1. n'' is zero or the number of 1. n is the integer of 3-12.

Especially the thing whose Z1 is a hydrogen atom among the oligomer of a formula (I) is mentioned. When Z1 set is not a hydrogen atom, it exists in starting material or can be introduced by the well-known method after an oligomerization reaction.

Especially Para-polyphenyl type oligomer is mentioned among oligomer including a phenylene unit, and this can be made according to KOBACHIKKU (Kovacic), KOTCHI (Koch), J.Org.Chem.28 volume, and the approach indicated by 1864-1867 pages (1963).

Especially the polycyclic compound that is a formula (II) among condensed ring aromatic compound polycyclic hydrocarbons and that carried out alt.condensation or carried out alt.\*\*\* peri condensation is mentioned.

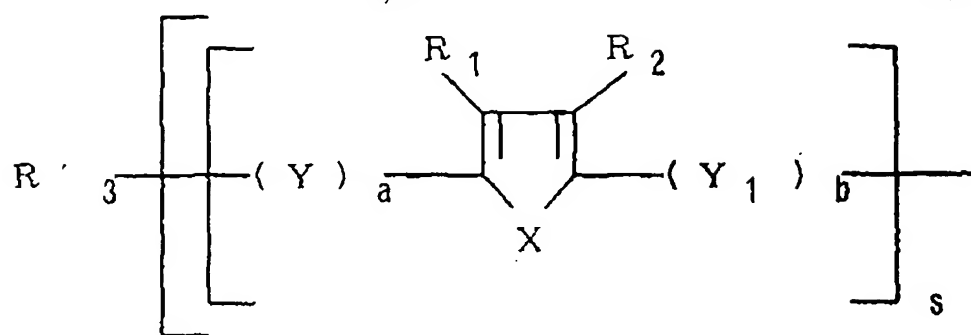


That is, it corresponds to molecular formula  $\text{C}_{4t+10}\text{H}_{2t+8}$ , and t is the integer of 2-15.

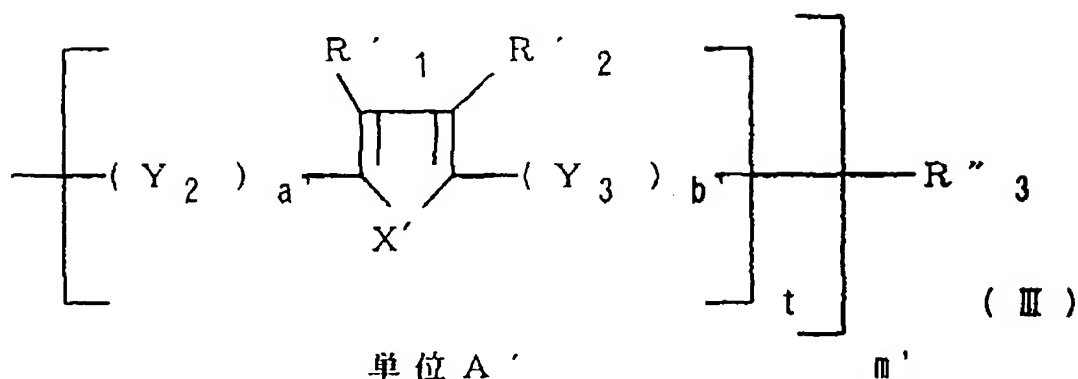
Especially the poly acene is mentioned among [ it is a well-known compound ] these.

A polymer with a specific number of units can be obtained from conjugation oligomer including five membered ring heterocycle. Especially the thing corresponding to a formula (III) is mentioned.





単位 A



単位 A'

(X and X' shows O, S, Se, Te, or -N(R)- independently here.) R shows H, alkyl, permutation alkyl, aryl, or a permutation aryl group. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R'<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub>, R'<sub>3</sub>, and R''<sub>3</sub> independently of \*\* H, Cl, F or -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -CN, three -COOR(s), -N(R<sub>4</sub>)(R<sub>5</sub>), Alkyl, permutation alkyl, aryl, permutation aryl, and alkoxy \*\* show the Pori alkoxy group. R<sub>3</sub> shows alkyl, a permutation alkyl group, or a metal. R<sub>4</sub> shows H, alkyl, or a permutation alkyl group. R<sub>5</sub> shows alkyl, acyl, or an aryl group, or the pair of R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, and/or R'<sub>1</sub> and R'<sub>2</sub> becomes together, and it is the hydrocarbon group (partial saturation is sufficient as this) of bivalence. or it interrupts and/or ends with at least one hetero atom -- having -- \*\*\*\* -- being shown -- Independently Y, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, and Y<sub>3</sub> - C(R')=C(R'')- - C\*\*C- - N(R')- - N=N- - C(R')=N- or - The radical of N=C(R')- is shown. Independently R' and R'' H, alkyl, Permutation alkyl, aryl, or a permutation aryl group is shown. a, b, a', and b' are zero or the number of 1. or Y<sub>1</sub> can express annular or a heterocycle-like arylene radical. In this case, it is b= 1 and a'=0. s and t are the integers containing zero, among these not zero but m' of at least one side is one or more integers. Several s, t and m' fill formula m'(second+t)=m, and m is the integer of 4-24 here.

In the oligomer of a formula (III), the alternation of Unit A and A' can be carried out regularly, or they may not be so. In addition, the substituent and/or hetero atom of a unit can differ from each other in one given oligomer.

The heterocycle oligomer of a formula (III) It is on June 8, 1989 with the name "the manufacturing method of the oligomer of the aromatic series heterocycle by the oxidative coupling of low-grade oligomer". SENTORE National Di RA RUSHIERUSHIE By SAIENTIFIKU (C. N.R.S.) The approach indicated by the France patent application No. 8907610 for which it applied, or the European Patent application No. 90.401576 for which it applied in parallel with this on June 8, 1990 is followed. By the oxidative coupling reaction It can be made from a corresponding monomer or low-grade oligomer.

This process consists of obtaining the corresponding oligomer which gives an oxidative coupling reaction with low oxidation potential, and has the repeating unit of a twice [ at least ] as many number as this compared with a start object rather than it can set the starting material dissolved in the water-immiscible organic solvent for a polymerization reaction. Especially an oxidization-coupling reaction may be attained with the help of Lewis acid or Broensted acid. FeCl<sub>3</sub>, MoCl<sub>5</sub>, CuCl<sub>2</sub>, and RuCl<sub>3</sub> are mentioned among Lewis acid, and it gets. The oxidation-mineral acid 4 among Broensted

acid, for example, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and HNO<sub>3</sub> and HClO<sub>4</sub> are mentioned, and it gets. An oxidative coupling reaction may occur by anodic oxidation in the electrosynthesis cell operated again in the organic solvent containing start oligomer and the quality of electric field. For example, the inert electrode dipped in the organic solvent containing start oligomer and an electrolyte is attached under churning to exactly sufficient anode potential to perform coupling, without progressing to a polymerization. In an insoluble case, the high-class oligomer formed especially carries out to a medium with the minimum potential with which a deposit is observed. An organic solvent can be chosen from benzene, a chlorobenzene, a chloronaphthalene, a methylene chloride, chloroform, and a benzonitrile.

Especially the things mentioned are R'<sup>3</sup> and/or a thing whose 3 [ R'' ] is a hydrogen atom among the oligomer of a formula (III). R'<sup>3</sup> which is not a hydrogen atom, and/or R''<sup>3</sup> may exist on the start monomer before oligomerization, or it can be introduced by the well-known method after oligomerization.

Start oligomer is made from a corresponding monomer and/or low-grade oligomer by the well-known method, and it deals in it. :J. KAGAN et al. [ for example, ] (J. Kagan) who can be carried out according to the approach indicated by the following reference in the case of a thiophene derivative, J. Org.Chem., 48 and 4317, 1983;J. KAGAN et al., Heterocycles, Vol.20, No.10, 1937-1940, 1983;J. KAGAN et al., Tetrahedron Letters, Vol.24, No.38, 4043-4046, 1983;J. Nakamura et al., Heterocycles, Vol.26, No.4,937 (1987) and Vol.27, No.7, 1731-1754, 1988;K. TAMAO et al., Tetrahedron, 38 (22), 3347, 1982;S. TASAKA et al., Synth.Met., 16 and 17, 1986;T. Kauffmann et al. (Kauffmann), Angew.Chem.Internat.Edit-, Vol.10, No.10,741(1971);B. KURISSHU et al. (Krische), J. Chem.Soc., Chem.Comm., 1476(1987);D.D. Cunningham et al. (Cunningham), J. Chem.Soc., Chem.Comm., 1021(1987);R. Shabana et al., 30 Phosphorus, Sulfur and Silicon, Vol.48,239 - 244(1990);A. PERUTA et al. (Pelter), Tetrahedron Letters, 3461 (1989). The start monomer itself is well-known, or it can be made according to a well-known method. For example, please refer to the following. the European Patent applications 240,063 and 257,573, U.S. Pat. No. 4,731,408, the France patent application 2,527,844 and M. KOBAYASHI et al., J.Chem.Phys., 82 and 12, and 5717- 5723 and 1985.

Generally, the transistor of this invention is made using a well-known method, and it deals in it. For example, the deposit of the metal layer which is glass or a thermoplastic polymer substrate and constitutes a grid on the selected substrate in which it deals is carried out by cathode sputtering or evaporation. A metal grid may be constituted again, the semi-conductor or organic conductor, for example, the conductive polymer, doped by altitude. Next, an insulating layer can be given in the form of the insulating polymer solution in an organic solvent, after that, a solvent is evaporated, or it is left and it is evaporated. The deposit of the insulating layer can also be carried out by well-known method like evaporation or spin coating again. next, a semi-conductor layer -- evaporation -- or a deposit is carried out in the form of the solution in an organic solvent, and then a solvent is evaporated. before carrying out the deposit of the semi-conductor, in order to carry out orientation of the semi-conductor molecule by the insulator-semi-conductor interface, it is based on a mechanical process (for example, brush cliff) or electrical treatment (for example, corona discharge) -- well-known -- an insulator front face can also be denaturalized by law. Finally, the deposit of the metal electrode which constitutes the source and a drain is carried out by evaporation. Or the electrode which constitutes the source and a drain can be directly given by the insulating layer, and a semi-conductor layer is given after that. The geometric-like arrangement of a transistor is arrangement of the arbitration corresponding to the application of a field-effect transistor, and it deals in it. Generally, an insulating layer has preferably 0.5-10micro (1-3micro) of thickness. The point that a film (this makes risk of breakdown small) can be obtained comparatively easily is one of the advantages of polymer use.

The deposit of the semi-conductor is carried out in the form of a layer with a thickness of 20-200nm. Generally, the deposit of the semi-conductor is carried out in a neutral (nonionic) form, without adding a dopant. However, supposing it wishes, a dopant can be added by the usual approach. The transistor of this invention can be used for all the applications of thin layer field-effect transistors, such as switching and magnification. This use is a part of this invention. It is not limited by this although this invention is illustrated according to the following examples.

Example 1 The used substrate is a 1cmx2.5cm glass plate. By sputtering, the deposit of the golden strip is carried out and a grid is formed. The deposit (1ml solution placed using the Hamilton syringe) of the insulating polymer is carried out in the form of a solution, and then the neglect evaporation of the solvent is carried out.

The used solvent and polymer concentration are shown in the following table 1.

表 1

ポリマー	溶 媒	濃 度 ( g/l )
CYEPIL	DMF:CH <sub>3</sub> CN 1:1 (容 積)	30~60
PVA	H <sub>2</sub> O	5
PVC	DMF:CHCl <sub>3</sub>	10
PMMA	CHCl <sub>3</sub>	6
PS t	CHCl <sub>3</sub>	6

CYEPIL: シアノエチルプルラン

PVA: ポリビニルアルコール (アルドリッチ ケミー)

PVC: ポリビニルクロライド (アルドリッチ ケミー)

PMMA: ポリメチルメタクリレート (アルドリッチ  
ケミー)

PS t: ポリスチレン (アルドリッチ ケミー)

The thickness of insulating level is investigated by measuring the capacitance in 10kHz between a grid electrode and the metal pole as for which the deposit was carried out by evaporation on the insulating layer. The deposit of the layer of alpha-SEKISHI thienyl is carried out by vacuum evaporation by the pressure of  $5 \times 10^{-3}$  Pa. The thickness of a semi-conductor layer is the assumption of consistency 1.38 g/cm<sup>3</sup> of alpha-SEKISHI thienyl, and is investigated by the quartz microbalance. A thin layer transistor is completed by evaporation DEPOJISSHON of two metal poles separated by \*\* at intervals of 90micro. These two electrodes accomplish the source and a drain.

All electric measurement is room temperatures and is performed by using a tungsten minute sound for electric contact. The current-voltage characteristic is Hewlett. Packard 4140B It is obtained using a picoammeter/voltage source. Capacitance is HB. 4192A Impedance It is measured with an analyzer. Two equipments are HP. 310 It is controlled by the microcomputer.

A result is collectively shown in the following table 2.

表 2

絶縁体	$\epsilon r$ 、 比誘電率、 10kHz で	電界効果下 での易動性 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	圧力 (いき値) V	キャパシ タンス、 $\text{nF}/\text{cm}^2$
$\text{SiO}_2$	3.9	$2.1 \times 10^{-4}$	-0.0	15
CYEPL	18.5	$3.4 \times 10^{-2}$	-3.4	6
PVA	7.8	$9.3 \times 10^{-4}$	-0.8	10
PVC	4.6	a	a	—
PMMA	3.5	b	b	—
PSt	2.6	b	b	—

a : 電界効果があまりに小さいので測定不能

b : 電界効果なし

The example of a magnification property is shown in attached drawing 1. There, the source-drain electrical potential difference  $V_{ds}$  is shown in an axis of abscissa, and the drain current strength ( $I_d$ ) obtained with the various source-grid electrical-potential-difference values  $V_{gs}$  (shown in the right end of drawing) is shown to the axis of ordinate.

It turns out that the mobility difference under the electric field effect observed in the studied various solvents cannot be returned to the difference in the electric capacitance of a system. It is because all the tested devices have similar capacitance (to order of 10 nF/cm<sup>2</sup>). Therefore, the good insulating capacity of the thin layer between a grid and a semi-conductor is not the only decision criterion which should be taken into consideration. And it was found out that an insulator should have specific inductive capacity high again enough. Although it should not be used in order for these considerations not to restrain this invention person and to interpret this invention restrictively, it is thought that the effectiveness of improving mobility calls at the structural organization by which the semi-conductor by which the deposit was carried out on the insulating substrate which is a polar insulator has been improved. It is because it is known a certain force fire that the specific inductive capacity is large if an insulator molecule is a polarity. This change in the semi-conductor structure near the insulator carries out the result of the mobility increase of a carrier (support).

Example 2 Although carried out like an example 1, alpha-SEKISHI thienyl refined by the continuous extract by dichloromethane in Soxhlet is used. The result shown in the following table 3 is obtained. Here, 50micro (the source and drain) of golden electrodes is separated.

表 3

絶縁体	電界効果下	いき値電圧 V
	での易動性 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	
CYEPL	$4 \times 10^{-1}$	-0.8
PVA	$1 \times 10^{-3}$	-0.8
PVC	$2 \times 10^{-5}$	-1.0

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

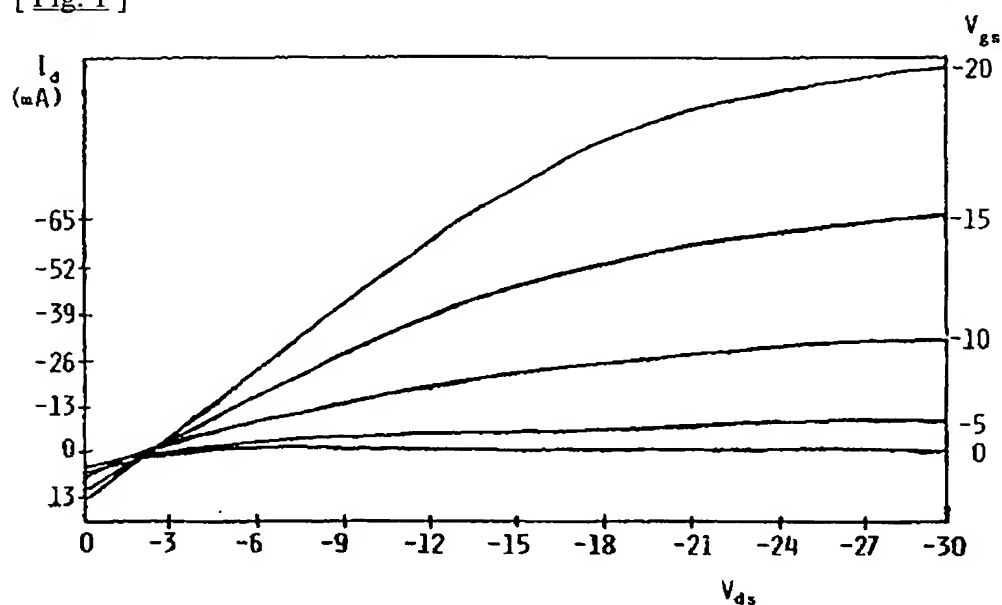
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DRAWINGS

---

[ Fig. 1 ]



---

[Translation done.]